



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 198 23 172 A 1

(51) Int. Cl. 6:
C 08 F 4/626

C 08 F 4/52
C 08 F 4/646
C 08 F 4/642
C 08 F 10/06
C 07 F 17/00

(21) Aktenzeichen: 198 23 172.5
(22) Anmeldetag: 23. 5. 98
(43) Offenlegungstag: 25. 11. 99

(71) Anmelder:

Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Bohnen, Hans, Dr., 47441 Moers, DE; Göres,
Markus, Dr., 65760 Eschborn, DE; Fritze, Cornelia,
Dr., 60529 Frankfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Katalysatorsystem und seine Verwendung zur Polymerisation von Propylen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der Polymerisation von Propylen, wobei das Katalysatorsystem mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organobor aluminiumverbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometallverbindung enthält.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme und ihre Verwendung in der Polymerisation von Propylen.

Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokatalysator-Komponente vom Typ eines Alumininoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymerne mit enger Molmassenverteilung.

Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in den modernen Polymerisationsverfahren in flüssigem Monomer oder in der Gasphase sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

Zur Vermeidung der Belagbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen 15 das Metallocen und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus EP-A-0,576,970 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme bekannt.

Hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme zur Darstellung von technisch relevanten Polyolefinen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt insbesondere von Polypropylenen, enthalten ansa-Metallocene in racemischer bzw. pseudoracemischer Form und sind beispielsweise aus EP-A-0,530,647; EP-A-0,576,970 und EP-A-0,653,433 bekannt.

Ansa-Metallocene fallen in der Synthese als Isomerengemische (rac-Form und meso-Form bzw. pseudo-rac-/pseudo-meso-Form) an, so daß ein zusätzlicher und aufwendiger Verfahrensschritt zur Trennung von rac- und meso-Form (bzw. der pseudo-Formen) notwendig ist. Eine Definition der Begriffe rac- bzw. Meso-Form ist Brinzingier et al., Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) Seite 233 und Schlögl, Top. Stereochem., 1 (1967) Seite 39 ff. zu entnehmen.

Außerdem hat Methylaluminoxyan (MAO) als bisher wirksamster Cokatalysator den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Derartige Alumininoxane werden beispielsweise in JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969, beschrieben.

Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität zu erhalten, wobei der Cokatalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

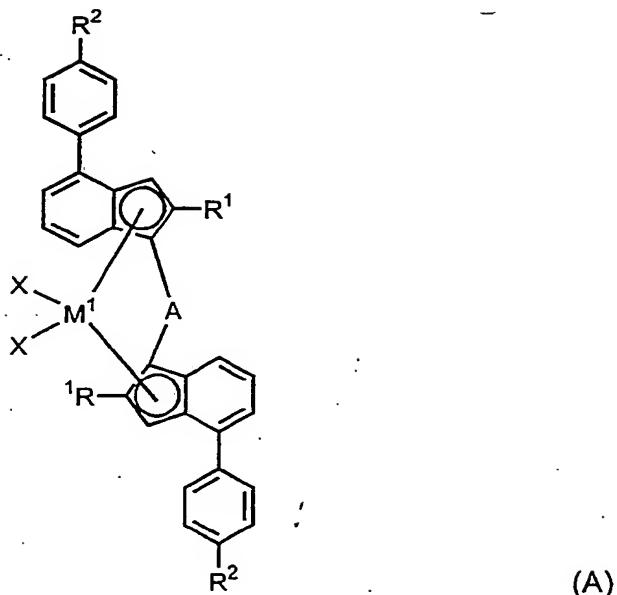
Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert wie bereits beschrieben eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis von Borat-Anionen ist in WO-91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brönsted-sauren, quatären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis(pentafluorophenyl)boration, auf einen anorganischen Träger, gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminoxyan-Verbindung modifiziert. Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an einem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann dann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat.

Es bestand somit die Aufgabe, ein kostengünstiges, hochaktives Katalysatorsystem zur Herstellung von Polypropylen mit hoher Taktizität und hohem Schmelzpunkt zu finden sowie ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysatorsystems, das keine zusätzliche Trennung von rac- und meso-Form der enthaltenen Metallocenkomponten erfordert und auf Alumininoxane wie Methylaluminoxyan (MAO) als Cokatalysator verzichtet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch ein Katalysatorsystem, das mindestens ein Metallocen als rac-meso-Isomerengemisch, mindestens eine Organoboraluminoxyan-Verbindung, mindestens einen inertisierten Träger, mindestens eine Lewis Base und gegebenenfalls mindestens eine weitere Organometallverbindung enthält, die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe gelöst wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Katalysatorsystem enthaltend

50 a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A

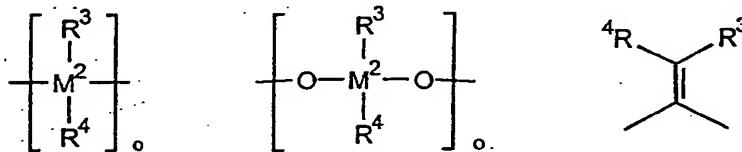


worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe wie beispielsweise eine C_1-C_{20} -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl und Hexyl, eine C_6-C_{14} -Arylgruppe, eine C_2-C_{20} -Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R^1 nicht Methyl ist, wenn R^2 gleich Wasserstoff ist,

M^1 ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium, ist,

A eine Verbrückung der Formel



oder $=BR^3$, $=AIR^3$, $=S-$, $=SO-$, $=SO_2-$, $=NR^3$, $=PR^3$, $=P(O)R^3$, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen ist,
worin

M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist, bevorzugt Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium,

o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist, bevorzugt 1 oder 2,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie (C_1-C_{20})-Alkyl, insbesondere eine Methylgruppe, (C_6-C_{14})-Aryl, insbesondere eine Phenyl- oder Naphthylgruppe, (C_1-C_{10})-Alkoxy, (C_2-C_{10})-Alkenyl, (C_7-C_{20})-Arylalkyl, (C_7-C_{20})-Alkyaryl, (C_6-C_{10})-Aryloxy, (C_1-C_{10})-Fluoralkyl, (C_6-C_{10})-Halogenaryl, (C_2-C_{10})-Alkinyl, C_3-C_{20} -Alkylsilyl- wie beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, C_3-C_{20} -Arylsilyl- wie beispielsweise Triphenylsilyl, oder C_3-C_{20} -Alkylarylsilyl- wie beispielsweise Dimethylphenylsilyl, Diphenylsilyl oder Diphenyl-tert.-butylsilyl bedeuten und R^3 und R^4 gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

A bevorzugt für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, Tetramethylethylen, Isopropyliden, Phenylmethylethylen, Diphenylmethylethylen, besonders bevorzugt Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethylen, steht,

X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, eine C_6-C_{15} -Arylgruppe wie beispielsweise Phenyl, Naphthyl, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine C_6-C_{15} -Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR^5_2 -Gruppe, wobei R^5 gleich oder verschieden eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, eine C_6-C_{15} -Arylgruppe, eine $(CH_3)_3Si$ -Gruppe steht, bevorzugt ein Chloratom, ein Fluoratom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, eine NMe_2 -Gruppe, besonders bevorzugt ein Chloratom oder eine Methylgruppe, steht, wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfahrungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1 : 10 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 1 : 2 und 3 : 2, liegt,

b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

$M^3R^6R^7R^8$ (I)

worin

R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^6 , R^7 und R^8 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und

M^3 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

c) einen Träger,

10 d) mindestens eine Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

 $R_j^9M^4-O-M^4R_j^{10}$ (II)

worin

15 R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sind oder R^9 kann eine $-OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^9 haben, M^4 gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und i und j jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht, aufgebaut ist und die kovalenz an den Träger gebunden ist, sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V

 $[M^5R^{11}]_p$ (V)

25

worin

M^5 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, R^{11} gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7 - C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet, p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt handelt es sich bei den Lewis-Basen der Formel (I) um solche bei denen M^3 für Stickstoff oder Phosphor steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin und Tri(dimethylphenyl)phosphin. Die Trägerkomponente des erfundungsge-
mäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z. B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z. B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolume im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolume im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsduuren sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlor-trimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel

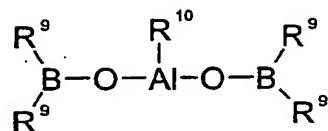
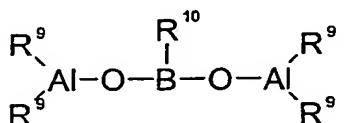
sind z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylool. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50 und 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgassstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinsteigige Polyolefinpulver (z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Das erfundsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung eine Organoborataluminiumverbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M³ für Bor oder Aluminium steht.

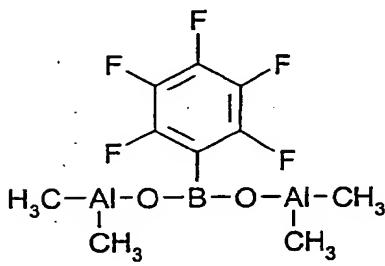
Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

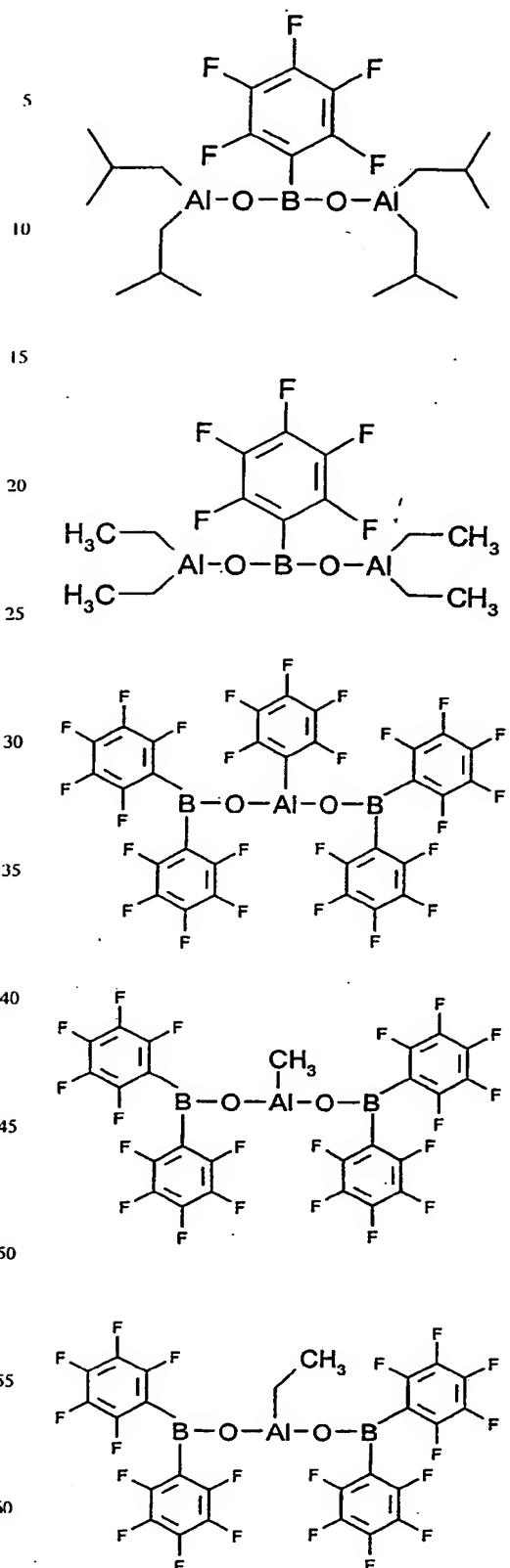
Bevorzugte cokatalytisch wirkende Organoborataluminium-Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (III) und (IV),



worin R⁹ und R¹⁰ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind





Bei den Organometallverbindungen der Formel (V) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M⁵
65 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (V) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Trisoprenaluminium, Dimethylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid.

Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorophenylalan und o-Tolyalan

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metallocen der Formel (A) um die Verbindungen:	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	5
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	10
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	15
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	20
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	25
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	30
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	35
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	40
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	45
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	50
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	55
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl	60
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl	
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl	
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid	
Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanichlorid	
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	65
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanichlorid	
Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl	
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl	

Ethylenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl

Ethylenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl

Ethylenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

5 Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)

Ethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

10 Phenylphosphandiyil(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyil(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Phenylphosphandiyil(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid.

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen und die entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, sowie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.

Das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer der Metallocenkomponente der Formel (A) liegt im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1 : 10 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 1 : 2 und 3 : 2.

Die Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel (A) sind z. B. in Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und in den dort zitierten Dokumenten eingehend beschrieben.

20 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis-Base der Formel (I) und einer Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (VI) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwas-

30 serstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (V) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer cokatalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden.

35 Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist.

Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer

40 cokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (V) nach behandelt werden. Die Verbindung der Formel (V) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (A) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (V) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vorstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspen-

50 diert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (A) und einer Organometallverbindung der (V) beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10^{-2} : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenver-
bindung der Formel (A) und einer Organometallverbindung der Formel (V). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (A) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (V) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (A) beträgt vorzugsweise 10 g : 1 μmol bis 10^{-2} g : 1 μmol . Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (A) zu der geträgerten cokatalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1,

60 vorzugsweise 1 : 1 bis 10^{-2} : 1.

Das geträgte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Propylen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten Katalysatorsystemen ist bei-

spielsweise in WO 94/28034 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart des erfundungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel (A). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden, insbesondere jedoch eine Homopolymerisation von Propylen.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50-80°C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfundungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Propylen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z. B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Alumininoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird vorzugsweise Wasserstoff zugegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamid, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der FirmaICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z. B. der Formel A) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerete Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Röhren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird.

Anschließend wird das resuspendierte geträgerete Katalysatorsystem unter Röhren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Die mit dem erfundungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polypropylene zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfundungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

Mit dem erfundungsgemäßen Katalysatorsystem werden Polypropylene mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten.

Besonders charakteristisch für die Stereo- und Regiospezifität von Polypropylen ist die Triaden-Taktizität (TT) und der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI), die sich aus den ¹³C-NMR-Spektren ermitteln lassen.

Die ¹³C-NMR-Spektren werden in einem Gemisch aus Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan-d₂ bei erhöhter Temperatur (365 K) gemessen. Alle ¹³C-NMR-Spektren der gemessenen Polypropylen-Proben werden auf das Resonanzsignal von Tetrachlorethan-d₂ ($\delta = 73.81$ ppm) geeicht.

Zur Bestimmung der Triaden-Taktizität des Polypropylens werden die Methyl-Resonanzsignale im ¹³C-NMR-Spektrum zwischen 23 und 16 ppm betrachtet; vgl. J. C. Randall, Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method, Academic Press New York 1978; A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, Macromolecules 8 (1975), 687-689; H. N. Cheng, J. A. Ewen, Makromol. Chem. 190(1989), 1931-1943. Drei aufeinander folgende 1-2-insertierte Propeneinheiten, deren Methylgruppen in der "Fischer-Projektion" auf der gleichen Seite angeordnet sind, bezeichnet man als mm-Triade ($\delta = 21.0$ ppm bis 22.0 ppm). Zeigt nur die zweite Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, spricht man von einer rr-Triade ($\delta = 19.5$ ppm bis 20.3 ppm) und zeigt nur die dritte Methylgruppe der drei aufeinander folgenden Propeneinheiten zur anderen Seite, von einer mr-Triade ($\delta = 20.3$ ppm bis 21.0 ppm). Die Triaden-Taktizität berechnet man nach folgender Formel:

$$TT(\%) = \frac{mm}{(mm+mr+rr)} \cdot 100.$$

Wird eine Propeneinheit invers in die wachsende Polymerkette insertiert, spricht man von einer 2-1-Insertion; vgl. T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, Polymer 30, (1989), 1350-56. Folgende verschiedene strukturelle Anordnungen sind möglich:

5

10

15

20

25

30

35

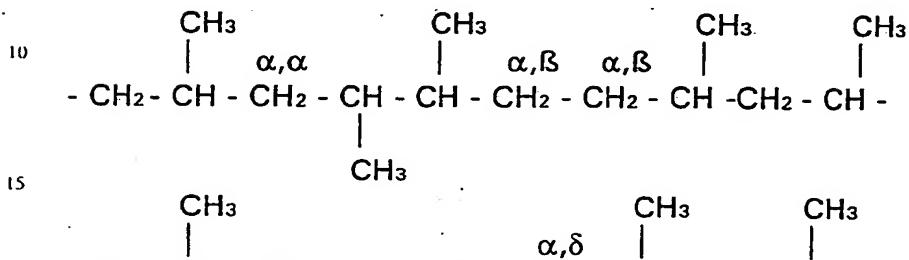
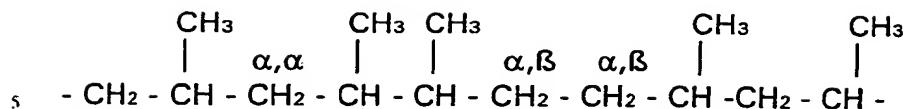
40

45

50

55

65



20 Der Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten (RI) kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{RI (\%)} = 0.5 \cdot I_{\alpha,\beta} / (I_{\alpha,a} + I_{\alpha,\beta} + I_{\alpha,d}) \cdot 100,$$

25 wobei

$I_{\alpha,a}$ die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 41.84, 42.92 und 46.22 ppm ,
 $I_{\alpha,\beta}$ die Summe der Intensitäten der Resonanzsignale bei $\delta = 30.13, 32.12, 35.11$ und 35.57 ppm
sowie$

$I_{\alpha,d}$ die Intensität des Resonanzsignals bei $\delta = 37.08 \text{ ppm}$ bedeuten.

30 Das isotaktische Polypropylen, das mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellt worden ist, zeichnet sich durch einen Anteil an 2-1-insertierten Propeneinheiten $RI < 0.5\%$ bei einer Triaden-Taktizität $TT > 98.0\%$ und einen Schmelzpunkt $> 153^\circ\text{C}$ aus, wobei M_w/M_n des erfindungsgemäßen Polypropylens zwischen 2.5 und 3.5 liegt.

35 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Propylen-Copolymere zeichnen sich durch eine gegenüber dem Stand der Technik deutlich höhere Molmasse aus. Gleichzeitig sind solche Copolymeren durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polypropylen ist insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z. B. Rohre) geeignet.

40 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakter.

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließend Destillation unter Argon absolutiert.

45

Beispiel 1

Synthese von Bis(pentafluorophenylboroxy)methylalan

50 5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C werden zu dieser Lösung 6.92 g Pentafluorboronsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -40°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die trübe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, farblose Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Bis(phenylboroxy)methylalan in Toluol.

55

Beispiel 2

Trägerung von Bis(pentafluorophenylboroxy)methylalan

60 2 g SiO_2 (PQ M53030, vorbehandelt bei 140°C , 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,5 ml N,N-Dimethylanilin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropfrichter 40 ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01 g eines helllila gefärbten Trägermaterials.

65

DE 198 23 172 A 1

Beispiel 3

Herstellung des Katalysatorsystems 1

Zu 3,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso-Verhältnis 1 : 1, 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 6 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

5

Beispiel 4

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 3 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 630 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 161 kg PP/g Metallocen × h.

10

15

Beispiel 5

Herstellung des Katalysatorsystems 2

25

Zu 3,9 mg Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid (rac/meso 1 : 1; 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,013 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 25 µmol) gegeben und 4 Stunden gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,24 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

30

Beispiel 6

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

35

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 5 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 595 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 153 kg PP/g Metallocen × h.

40

45

Beispiel 7

Herstellung des Katalysatorsystems 3

50

Zu 3,1 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (100% rac; 5 µmol) in 3 ml Toluol werden 0,02 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 40 µmol) gegeben und 1 Stunde gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,48 g des im Beispiel 2 hergestellten Trägers zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein rosa farbendes, freifließendes Pulver.

55

Beispiel 8

Vergleichspolymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

55

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 320 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 103 kg PP/g Metallocen × h.

60

65

Beispiel 9

Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2 in Gegenwart von Wasserstoff

5 Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült. Anschließend werden 0,3 bar Wasserstoff auf den Reaktor gegeben. Der Reaktor wird dann mit 1,5 l flüssigem Propylen gefüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Hälfte des nach Beispiel 5 hergestellten Katalysatorsystem 2 (= 1,95 mg Dimethylsilanil-bis-(2-ethyl-4-(4'-tert-Butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumchlorid (rac/meso 1 : 1; 2,5 µmol) in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und eine Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propyleins. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 620 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 318 kg PP/g Metallocen x h.

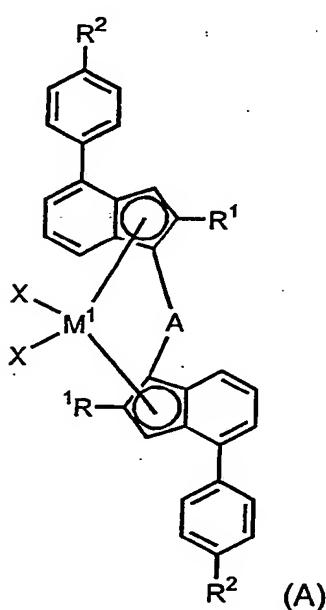
10 15 Die Polymerisationsergebnisse aus den Beispielen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Beispiel	rac/meso	Gehalt rac-Form	Ausbeute [kg PP]	Aktivität [kg PP/g Met/h]	Smp. [°C]
4	1 : 1	50%	0.630	161	157
6	1 : 1	50%	0.595	153	154
8	rac	100%	0.640	103	150
9	1 : 1	50%	0,620	318	157

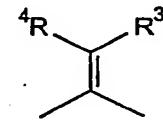
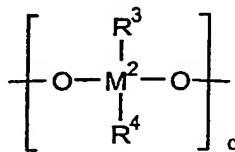
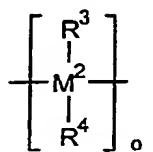
Patentansprüche

40 1. Katalysatorsystem enthaltend
a) mindestens ein substituiertes Metallocen der Formel A



worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich Wasserstoff ist,
M¹ ein Übergangsmetall der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist,
Δ eine Verbrückung der Formel



oder =BR³, =AIR³, -S-, -SO-, -SO₂-, =NR³, =PR³, =P(O)R³, o-Phenylen, 2,2'-Biphenylen ist, worin
M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn, Stickstoff oder Phosphor ist,
o gleich 1, 2, 3 oder 4 ist,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, Halogen, eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten und R³ und R⁴ gemeinsam ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden können, und

X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₅-Aryloxygruppe, eine Benzylgruppe, eine NR₂⁵-Gruppe, wobei R⁵ gleich oder verschieden eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₅-Arylgruppe, eine (CH₃)₃Si-Gruppe steht,

wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (I) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1 : 10 und 2 : 1 liegt,

b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



worin

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R⁶, R⁷ und R⁸ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und

M³ für ein ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

c) einen Träger,

d) mindestens eine Organoboraluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

R⁹ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe oder R⁹ eine -OSiR₃-Gruppe sein kann, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁹ haben,

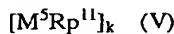
M⁴ gleich oder verschieden ist und für ein Element der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

i und j jeweils eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,

aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

sowie gegebenenfalls

e) eine Organometallverbindung der Formel V



worin

M⁵ ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R¹¹ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

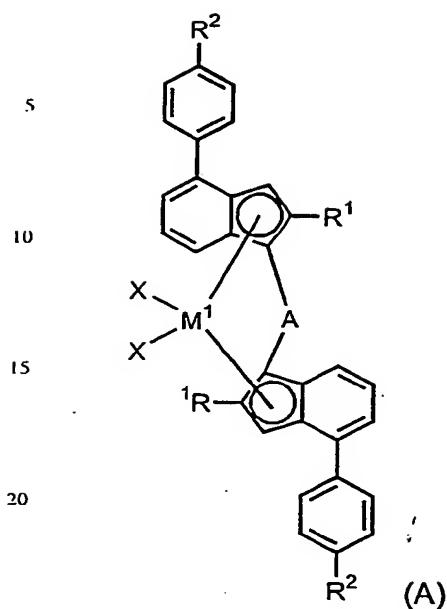
p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

k ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

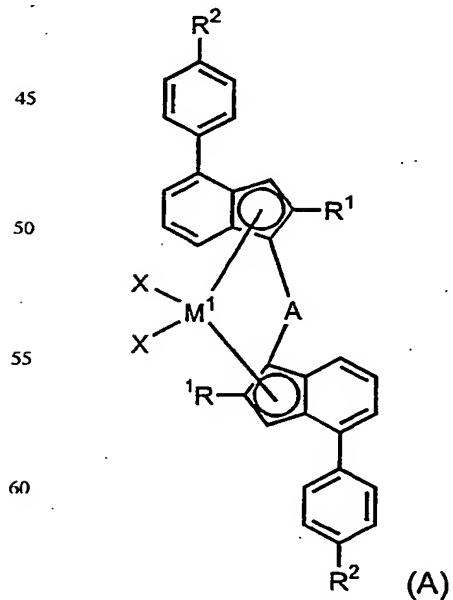
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (A)

60

65



worin
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₄-Arylgruppe, eine C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich Wasserstoff ist,
 M¹ ein Übergangsmetall wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, ist,
 A für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, Tetramethylethylen, Isopropyliden, Phenylmethylmethylen oder Diphenylmethylen, steht,
 X gleich oder verschieden für ein Wasserstoffatom, Fluor, Chlor, Brom oder Iod, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy, tert.-Butoxy, eine NR₂⁵-Gruppe, wobei R⁵ gleich oder verschieden Methyl und/oder Ethyl, ein Chloratom, ein Fluoratom, steht,
 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1 : 2 und 3 : 2 liegt.
 3: Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (A)



worin
 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl und Hexyl bedeuten, mit der Einschränkung, daß R¹ nicht Methyl ist, wenn R² gleich

Wasserstoff ist,
 M^1 für Zirkonium, steht,
 Δ für Dimethylsilandiyl, Dimethylgermandiyl oder Ethylenid, steht,
 X gleich oder verschieden für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, eine Hydroxylgruppe, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl, Methoxy, Ethoxy oder tert.-Butoxy, steht,
 wobei das Verhältnis von rac-Isomer zu meso-Isomer des Metallocens der Formel (A) im erfundungsgemäßen Katalysatorsystem zwischen 1 : 2 und 3 : 2 liegt.

4. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^9 und R^{10} in Formel (II) C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl sind. 10

5. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^{11} in Formel (V) C₁-C₂₀-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₇-C₄₀-Arylalkyl oder C₇-C₄₀-Alkylaryl ist.

6. Katalysatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein organischer oder anorganischer, inerter Feststoff eingesetzt wird. 15

7. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Propylen zusätzlich in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.

9. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Polypropylen. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -